

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-251939

**(43)Date of publication of application : 14.09.2000**

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C08K 3/24

**C08L 31/02**

**C08L 71/02**

H01M 6/18

**(21)Application number : 11-049231**

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 26.02.1999

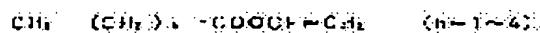
(72)Inventor : YOSHIHISA HIROYOSHI

**(54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE BATTERY**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer solid electrolyte battery using an inexpensive electrolyte having excellent conductivity.

**SOLUTION:** A polymer solid electrolyte comprising a polymer and alkali metal salt is used in this battery, and the polymer composing the polymer solid electrolyte contains carboxylic acid polyvinyl ester shown in the formula in this polymer solid electrolyte battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**[Date of final disposal for application]**

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-251939

(P2000-251939A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/24		C 0 8 K 3/24	5 H 0 2 4
C 0 8 L 31/02		C 0 8 L 31/02	5 H 0 2 9
	71/02		
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	E
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-49231

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 吉久 洋悦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 4J002 AA001 BF011 CH021 DE186

FD206 GQ00

5H024 AA00 AA02 EE09 FF23 HH01

5H029 AJ01 AK03 AL06 AL07 AL08

AM07 AM16 EJ12 EJ14 HJ02

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質電池

(57) 【要約】

【目的】 優れた伝導性を有する安価な電解質を用いた高分子固体電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 高分子とアルカリ金属塩で構成される高分子固体電解質を用いた電池であって、該高分子固体電解質

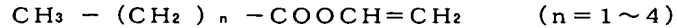
を構成する高分子が下記化1で表されるカルボン酸ビニルエステルを含む高分子固体電解質を用いた高分子固体電解質電池とすることで、上記目的を達成できる。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子とアルカリ金属塩で構成される高分子固体電解質を用いた電池であって、該高分子固体電解質を構成する高分子が下記化1で表されるカルボン酸\*



【請求項2】 前記高分子固体電解質を構成する高分子が、カルボン酸ビニルエステルとアルキレンオキシド鎖を有する重合性モノマーまたはマクロマーとのコポリマーか、またはポリビニルカルボン酸とポリアルキレンオキシドのポリマーアロイであって、カルボン酸ビニルエステルニットとアルキレンオキシドモノマーまたはマクロマーの比がモル比で5対95～30対70であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質がリチウムイオン導伝性に代表されるアルカリ金属イオン伝導性の高分子固体電解質を用いた電池に関するものである。特に可塑剤または溶剤を含まない高分子固体電解質を用いた電池であって、導電性に優れた電解質および電気的特性の優れた電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、二次電池の中でリチウム二次電池が、容積効率、重量効率ともに極めて高いところからポータブル機器の電源や電気自動車の電源として注目され、小型機器の電源として実用化されて久しい。中でも負極にリチウムイオンを吸蔵放出する機能を有する炭素材料を用いたリチウムイオン電池が金属リチウムを負極とする二次電池に比べサイクル性能が良いこと、安全性が高いところから広く実用化されている。

【0003】更に、形状の選択の自由度が大きいこと、安全性が高いこと等の優位性を考慮して従来の液状の電解液に代えて、固体電解質を用いた電池が開発されている。固体電解質は高分子と電解液のゲルで構成される高分子ゲル電解質や高分子にリチウム塩を溶解させリチウムイオン電導性を持たせた高分子固体電解質等である。

【0004】中でも溶剤を含まない高分子固体電解質は高温安定性、化学的安定性に優れ、これを用いた電池は安全性において極めて優れている点で注目されている。

【0005】従来の高分子固体電解質を構成する高分子材料は、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリフォスフォアゼン等である。これらの高分子は分子内にエチレンオキシド(EO)やプロピレンオキシド(PO)等のアルキレンオキシドを含んでおり、このエーテル酸素のドナー性によりアルカリ金属塩をイオン解離させ導電性を発現していた。

【0006】近年、アルキレンオキシドに代わる高分子に関し、いくつかの新規な試みがある。例えば、特開平10-60210号公報に記載されているプロペニルプロピレンカーボネイトエーテルの重合物のような環状炭

\*ビニルエステルを含む高分子固体電解質を用いたことを特徴とする高分子固体電解質電池。

## 【化1】

酸エステル重合体である。本公報にはこれとビニル系モノマーの共重合体も開示されている。

【0007】また、ポリエーテルを高分子とする固体電解質の伝導性を向上させる新規な試みとして、ジャーナルオブエレクトロケミカルサイアティー、第143巻、ページ3825、1996年にはアクセプター性を有するアザエーテル添加が提案されている。

【0008】更に、ソリッドステートイオニクス、第106巻、ページ321、1998年にはポリエチレンオキシド(PEO)に無定形の酢酸ビニル(PVAc)の添加が提案されている。

【0009】高分子固体電解質を構成する塩はリチウム塩では過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、4フッ化ほう酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、3フッ化メタスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、3フッ化スルホン酸イミドリチウム(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、6フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)等である。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の高分子固体電解質は、室温での伝導度が10<sup>-6</sup>～10<sup>-5</sup>S/cm、60℃に於いても、10<sup>-5</sup>～10<sup>-4</sup>S/cmであり、伝導性が低く、それを用いた電池の電気的特性は実用に適応するものではなかった。

【0011】また、上記新規提案は特殊な材料を使用したり、特殊な技法を駆使しているため高価格になる欠点があった。

【0012】本発明は、従来の高分子固体電解質の欠点であった、低い伝導性を改善し、それを用いた電池の電気的特性を改良するものである。また、汎用性の材料を適用して簡便な方法を適用するものであり、安価な高分子固体電解質および電池を提供せんとするものである。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】高分子固体電解質を構成するポリマーが前記化1で表されるカルボン酸ビニルエステルを含むことを特徴とする。カルボン酸ビニルエステルを導入することにより高分子にアクセプター性を付与し、アニオンとの相互作用を強め、電池の電解質にとって必要なカチオン、例えばリチウムイオンの移動度を高める。又、高分子の柔軟性を高めて高分子の熱運動を活発にすることによりイオンの移動度を高める。

【0014】但し、カルボン酸ビニルエステル単独のホモポリマーでは、塩のイオンへの解離が充分でないため塩の解離性に富む化合物とのコポリマーまたはポリマーアロイにすることが望ましい。コポリマーやポリマーアロイを構成する相手は特に限定されるものではないが、

比較的柔軟性があり、塩の解離性が良いエチレンオキシド (EO) に代表されるアルキレンオキシド鎖を有するエーテル化合物が好適である。

【0015】主鎖にアルキレンオキシド鎖を含むものとしては、柔軟性に富むEOとPOをランダムやブロック状に結合したものが好適である。また側鎖にアルキレンオキシド鎖を有するものも好適である。

【0016】カルボン酸ビニルエステルとのコポリマー形成には、これらエーテル化合物であって、末端にアクリレート基、アリル基、ビニル基等官能基を有するモノマーまたはマクロマーが適用される。

【0017】また、各々のポリマーであるポリビニルカルボン酸とポリアルキレンオキシドが混合された状態、すなわち両者のポリマーアロイもまた優れた特性を示すところから、有効である。適用するカルボン酸ビニルエステルは分子式  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOCH}=\text{CH}_2$  において  $n$  が 1~4 である。中でも  $n$  が 1~2 の範囲内にあるものが柔軟性に富んでおりポリマーへの柔軟性付与効果が大きいとともにアクセプタ性付与の効果が大きい。 $n$  が 0 の酢酸ビニルはポリマーへの柔軟性付与効果が無く、また  $n$  が大きすぎるとポリマーと塩の相互作用を阻害するため塩のイオンへの解離を妨げるため好ましくない。

【0018】また、ポリマー内に占めるカルボン酸ビニルエステルの比率は、共重合体、混合体共にポリマーを構成するアルキレンオキシドとカルボン酸ビニルエステルのモノマーのモル比が 95 対 5~70 対 30 が適当である。本比率範囲が伝導度が高く、膜としての機械的強度が高い。

【0019】更に、詳しくは触れないが公知の技術である、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 粉末等の無機フィラーの添加は、本高分子電解質の特性向上にとって有効である。

【0020】

【発明の実施の形態】図 1 は本発明に係る高分子固体電解質電池の断面図である。

【0021】1 は正極である。正極 1 は活物質粒子と導電剤であるカーボンブラックや黒鉛等の粉末と結着剤および固体電解質で構成される。正極の厚みは約  $100\mu\text{m}$  が適当であるが、とくに限定されるものではない。正極活物質はコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) など一般的な材料が適用できる。本正極活物質の平均粒径は一般的な値である約  $10\mu\text{m}$  が適当である。

【0022】結着剤には種々の合成樹脂が適用できる。ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系のゴムエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM) 等のエラストマーやビスフェノール A のジアクリレートの架橋体である架橋型樹脂も適用でき、特にこららに限定されない。

【0023】正極活物質と導電材粉末の比率は、重量比

で 90 対 10~97 対 3 程度が適当である。結着剤樹脂の粉体に対する比率は 2~10 重量%、さらに望ましくは 3~5 重量%が適当である。正極合剤層 1 に占めるの活物質、導電剤および結着剤の容積比率は 40~70% である。残りの 30~60% の空間を固体電解質が占めている。

【0024】固体電解質は高分子と前記リチウム塩から成る。高分子材料は前記の如くアルキレンオキシド鎖を有するモノーまたはマクロマーとカルボン酸ビニルエステルのコポリマーかもしくはポリアルキレンオキシドとポリビニルカルボン酸の混合体である。

【0025】前記アルキレンオキシド鎖やポリアルキレンオキシドはエチレンオキシド (EO) やプロピレンオキシド (PO) の単独または両方を含むが、柔軟性に富み電気的特性に優れる (伝導度が高い) 点で両方をランダムまたはブロック状に含むものが望ましい。

【0026】分子の形状には直鎖状、樹形、両末端に重合性官能基を持たせ架橋させた架橋型ポリマー等があるが、特にこれらに限定されるものではない。また、Si や P 元素を有するポリシロキサン、ポリフォスフォアゼンを主鎖とし側鎖にアルキレンオキシド鎖を有するものも適用できる。

【0027】また、カルボン酸ビニルエステルにはアルキルカルボン酸エステル、安息香酸ビニルエステルのように芳香族系のビニルエステル、メタアクリル酸ビニルエステル等があるが、柔軟性付与効果の点においてアルキルカルボン酸エステルが好ましい。

【0028】中でも、化学式  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOCH}=\text{CH}_2$  において  $n$  が 1~4、特に  $n$  が 1~2 のものが好ましい。

【0029】アルキレンオキシド含有モノマーまたはマクロマーとカルボン酸ビニルエステルの比率は前記の如くモノマーユニットのモル比で 95 対 5~70 対 30 が好ましい。

【0030】正極 1 は正極集電体であるアルミニウム (Al) 箔 2 上に担持されている。

【0031】3 は負極である。負極 3 は活物質である例えば非黒鉛系の炭素や黒鉛等の粒子と結着剤および固体電解質で構成される。負極の厚さは正極同様約  $100\mu\text{m}$  が適当であるが、これに限定されるものではない。炭素粒子の平均粒径は約  $5\mu\text{m}$  が適当である。

【0032】結着材及び固体電解質の材質は前記正極と同一である。結着剤樹脂の炭素粒子との比率は 2~10% が望ましい。負極合剤層 3 に占める炭素粒子と結着剤の容積比率は 60~70% が適当である。残りの 30~40% の空間を正極と同一組成の固体電解質が占めている。

【0033】負極 3 は負極集電体である銅 (Cu) 箔 4 上に担持されている。

【0034】5 は正極 1 と負極 3 の間に配置されたセパ

レータである。セパレータの厚さは特に限定されるものではないが30～50 $\mu$ mが適当である。セパレータ5は固体電解質単独の層または不織布等の多孔性のフィルムに固体電解質を充填した膜で構成される。

【0035】固体電解質の材質は基本的に正極および負極に含まれる固体電解質と同一であるが、前記比率の範囲内でアルキレンオキシドの混合比率の高い組成を選ぶことにより、強い膜強度を達成できる。

【0036】図2および図3は正極活物質が $\text{LiCoO}_2$ 、負極活物質が黒鉛である非水系高分子固体電解質電池の放電性能を示す図である。試験温度は60℃、放電様式は10時間率の定電流放電、放電終止電圧は2.7Vである。

【0037】図2においてA、B、Cが本発明に係る電池、D、E、が比較電池を示す。いずれの電池においても、各々の正極、負極、セパレータを構成する電解質の組成は同一であり、塩は $\text{LiBF}_4$ 、その濃度は50g/kgである。電解質を構成する高分子は、分子量5000のEOとPOの比が7対3で両者がランダムに配列し、末端にアクリレート基を有する3官能型のアルキレンオキシドマクロマーとカルボン酸ビニルエステルのコポリマーである。カルボン酸ビニルエステルは、本発明電池Aにおいては、前記化学式において $n=1$ 、電池Bにおいては $n=2$ 、電池Cにおいては $n=4$ であるアルキルカルボン酸エステルである。

【0038】比較電池Dにおいては、 $n=0$ （酢酸ビニル）、電池Eにおいては $n=6$ である。本発明電池および比較電池共にポリアルキレンオキシドとカルボン酸エステルの比率は各々のモノマーのユニット比で85対15である。

【0039】図2に示した如く、カルボン酸エステルの $n$ の大きさによって電池の特性が左右され、本発明電池に係る $n=1\sim4$ のほうが優れた特性を有している。

【0040】図3は本発明電池F、G、Hと比較電池I、Jの放電性能を比較した図である。試験条件は、図

2の場合と同一である。

【0041】電極及び電解質の構成は基本的に前記本発明電池Aと同一とし、前記3官能型アルキレンオキシドマクロマーとカルボン酸ビニルエステルの比を変えた。アルキレンオキシドマクロマーとカルボン酸ビニルエステルの比は、本発明電池Fにおいては95対5、電池Gにおいては85対15、電池Hにおいては70対30である。一方、比較電池Iにおいては100対0、Jにおいては60対40である。

【0042】図3に示した如く本発明に係る範囲95対5～70対30の範囲において優れた電池特性が得られることを示している。以上、電解質を構成する高分子がポリアルキレンオキシドとカルボン酸ビニルエステルのコポリマーの場合についてのみ記述したが、各々のポリマーの混合体であるポリマーアロイについてもコポリマーとほぼ同様の効果が認められる。これはポリマーアロイにおいてもカルボン酸ビニルエステルの柔軟性付与およびアクセプター性基付与の効果が現れているものと考えられる。

【0043】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明は高い安全性を有し、非水系の高分子固体電解質電池において高率放電性能に優れた電池を安価に提供するもので、工業的価値の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の断面図である。

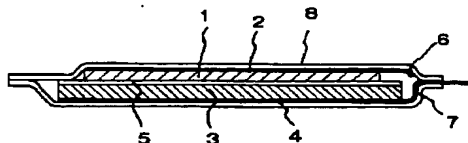
【図2】本発明電池および比較電池の放電性能性能を示す図である。

【図3】本発明電池および比較電池の放電性能性能を示す図である。

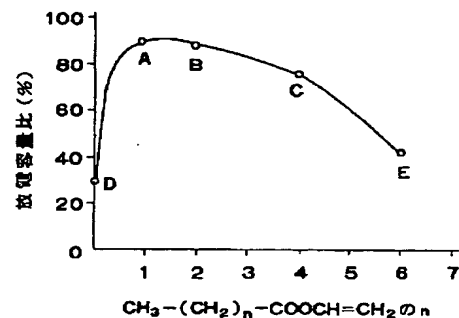
【符号の説明】

- 1 正極
- 3 負極
- 5 セパレータ

【図1】



【図2】



【図3】

